

#### 41. Th. Zincke und Fr. Sintenis: Ueber das Griess'sche Phenylendiamin und über Bibrombenzol.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn; eingegangen am 14. Februar.)

In einer früheren Notiz <sup>1)</sup> haben wir die Vermuthung ausgesprochen, dass das bei 38° schmelzende Bromnitrobenzol dem von Griess entdeckten Phenylendiamin entsprechen würde. Diese Voraussetzung hat sich bestätigt; wir haben durch Umwandlung des obigen Bromnitrobenzols in das entsprechende Nitranilin und Behandeln des letzteren mit Zinn und Salzsäure das Griess'sche Phenylendiamin mit allen ihm zukommenden Eigenschaften erhalten.

Es schmolz bei 99°, sublimirte in kleinen glänzenden Täfelchen oder in flachen, rechtwinkelig verästelten Nadeln, und krystallisirte aus Aether oder Chloroform in gut ausgebildeten rechtwinkelligen Tafeln; das salzsaure Salz gab mit Eisenchlorid die von Griess beschriebene Reaction.

Diese Umwandlung, wenn sie auch keine weiteren Anhaltspunkte für Ortsbestimmungen giebt, stellt doch den letzten noch fehlenden Zusammenhang der Bromnitrobenzole mit den Phenylendiaminen her; für jedes Bromnitrobenzol ist jetzt das entsprechende Nitroanilin und das zugehörige Phenylendiamin bekannt.

Ist also für ein Glied dieser Reihen die relative Stellung der Seitenketten nachgewiesen, so ist sie es auch für die übrigen Glieder derselben Reihe, da Umlagerungen bei der Darstellung obiger Derivate nicht wohl angenommen werden können.

Aus einigen in unserer oben citirten Abhandlung enthaltenen Aeusserungen glaubt H. Salkowski den Schluss ziehen zu dürfen <sup>2)</sup>, dass wir dem Griess'schen Phenylendiamin die Stellung 1.3 beilegen. Dieses ist aber durchaus nicht berechtigt; wir haben uns in jener Abhandlung zunächst auf den von V. Meyer eingenommenen Standpunkt gestellt <sup>3)</sup>, dann aber ganz allgemeine Gesichtspunkte zu Grunde gelegt, und für die in Frage kommenden Bromnitrobenzole alle drei möglichen Stellungen zugelassen. Von diesem Standpunkte aus beweisen unsere Versuche, dass wenn dem Dinrobenzol die Stellung 1.4 zukommt, dem bei 125° schmelzenden Bromnitrobenzol nicht dieselbe Stellung zukommen kann <sup>4)</sup>. Ob dem letzteren die Stellung 1.2 oder 1.3 entspricht, wollten wir nicht erörtern, hätten dieses aber allerdings, um Missverständnissen vorzubeugen, etwas schärfer betonen müssen. Genau präcisirt ist der von uns eingenom-

<sup>1)</sup> Diese Berichte V. 791.

<sup>2)</sup> Das. 872.

<sup>3)</sup> Ann. Ch. Pharm. 159. 19.

<sup>4)</sup> Zu demselben Resultat führen die Versuche von Rudnew (Zeitschr. Chem. 1871. 202), welche wir bestätigen können.

mene Standpunkt in der Abhandlung über das Metanitrilanilin. Dort ist ausdrücklich hervorgehoben, dass die Bezeichnungen *Ortho*, *Meta* und *Para* in dem ursprünglichen Sinne gebraucht worden seien, also nur zur Bezeichnung zusammengehöriger in einander überführbarer Verbindungen und nicht mit der Bedeutung durch Zahlen ausdrückbarer relativer Stellungen. Diesen Standpunkt halten wir auch jetzt, soweit es die Substitutionsproducte des Benzols mit 6 Kohlenstoffatomen angeht, für den richtigen, wenigstens für so lange als die Beziehungen dieser Derivate zu den 2-basischen Säuren, welche als Grundlage der jetzigen Ortsbestimmungen dienen, oder zu den diesen Säuren nahe stehenden Verbindungen, Widersprüche in sich einschliessen. Möglicherweise werden sich diese Widersprüche bald aufklären; vor der Hand bestehen sie aber noch, denn wenn auch die Uebergänge der Säurederivate in Biderivate des Benzols wie sie von Salkowski<sup>1)</sup> und von Barth<sup>2)</sup> ausgeführt worden sind, zu übereinstimmenden Resultaten geführt haben, so findet doch das Gleiche bei der umgekehrten Reaction — Ueberführung der Benzolderivate in Säuren — nicht statt. V. v. Richter, dessen Versuche<sup>3)</sup> bei der Discussion dieser Fragen wenig oder garnicht beachtet worden sind, hat aus Bromnitrobenzol (Schmelzp. 125°) Orthobrombenzoesäure (1.3 nach V. Meyer) erhalten, ein Resultat, welches mit den von Salkowski und von V. Meyer kürzlich gezogenen Schlüssen gut übereinstimmt, dagegen nicht mit der frühern Ansicht V. Meyer's. Aus dem Griess'schen Bromnitrobenzol, welches dem Dinitrobenzol entspricht, also Parabrombenzoesäure (1.4) hätte liefern müssen, erhielt er dagegen Metabrombenzoesäure (1.2 nach V. Meyer); das dritte Bromnitrobenzol (1.2 nach Meyer und Salkowski, früher 1.3) konnte er in keine Säure verwandeln. Dieses letztere Resultat ist insofern nicht ohne Interesse, als man im Allgemeinen annimmt, dass je näher sich 2 negative Gruppen stehen, desto leichter sei eine derselben auszutauschen; bei den Versuchen von Richter findet, die obigen Stellungen als richtig angenommen, gerade das Gegentheil statt. Uebrigens darf nicht ausser Acht gelassen werden, dass v. Richter aus dem Griess'schen Bromnitro- und Jodnitrobenzol in kleiner Menge Parabrom- und Parajodbenzoesäure erhalten hat; ein Umstand, welcher auf eine Umlagerung hindeuten kann.

Was das feste Bibrombenzol anbelangt, welches bei obigen Fragen ebenfalls eine grosse Rolle spielt, so haben wir einige Versuche angestellt, um gegen oder für die Stellung 1.4 neue Argumente herbeizuschaffen. Wir haben vorläufig das Bibrombenzol nitriert und alle entstandenen Produkte sorgfältig untersucht. Hat das Bibrombenzol

<sup>1)</sup> Dies. Berichte V. 722.

<sup>2)</sup> Ann. Ch. Pharm. 159. 230.

<sup>3)</sup> Dies. Berichte IV. 459.

die Stellung 1.4, so kann es nur ein einziges Mononitroprodukt liefern; die Bildung von zwei Mononitroprodukten würde unbedingt die Stellung 1.4 ausschliessen; besitzt es aber die Stellung 1.2 oder 1.3, so können sich verschiedene Mononitroprodukte bilden, die Bildung von zweien ist sogar wahrscheinlich. Unsere Versuche haben nun ergeben, dass nur ein Mononitroderivat entsteht, wenigstens haben wir aus etwa 100 Grm. auf das sorgfältigste gereinigten Bibrombenzols ausser etwas öligen Producten und einer geringen Menge eines nicht in analysirbare Form zu bringenden Körpers nur das bei 84° schmelzende Nitrobibrombenzol erhalten. Damit ist nun allerdings noch nicht die 1.4 Stellung des Bibrombenzol bewiesen, da wir vielleicht nicht die richtigen Bedingungen zur Bildung von 2 isomeren Nitroprodukten getroffen haben, aber das gewonnene Resultat spricht doch ohne Frage zu Gunsten der Meyer'schen Ansicht.

Jetzt bliebe noch ein weiterer Versuch übrig, nämlich die Umwandlung des Bibrombenzols in Dimethylbenzol und Oxydation desselben mit verdünnter Salpetersäure; denn die von V. Meyer ausgeführte Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure genügt für einen strengen Beweis nicht, da sich etwa gebildetes 1.2 Dimethylbenzol auf diese Weise nicht erkennen lässt. Auch die Phenolparasulfonsäure dürfte für die Stellung des Bibrombenzols von Wichtigkeit werden, seitdem Kekulé und Barbaglia<sup>1)</sup> gezeigt haben, dass jene Säure bei Einwirkung von fünffach Chlorphosphor Bichlorbenzol, anscheinend identisch mit dem direct entstehenden, liefert. Die nach dieser Richtung zu machenden Versuche sind im hiesigen Laboratorium bereits in Angriff genommen worden, und wird in nächster Zeit darüber das Nähere mitgetheilt werden.

#### 42. C. Graebe: Ueber Synthese des Phenanthrens.

(Eingegangen am 15. Februar.)

Im Anschluss an die Ansichten, die ich in der letzten Nummer dieser Berichte über Phenanthren ausgesprochen habe, theile ich heute eine synthetische Bildungsweise dieses Kohlenwasserstoffs mit, welche die Richtigkeit der damals nur als wahrscheinlich hingestellten Formel,

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \text{ --- CH} \\ | \qquad \qquad \qquad || \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \text{ --- CH} \end{array},$$
 beweist. Nach dieser steht das Phenanthren zum

Stilben offenbar in derselben Beziehung wie das Carbazol zum Diphenylamin. Folgende Zusammenstellung der betreffenden Formeln wird dies leicht erkennen lassen.

<sup>1)</sup> Diese Ber. V. 875.